

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

AU

PUBLICATION NUMBER : 2000058125  
PUBLICATION DATE : 25-02-00

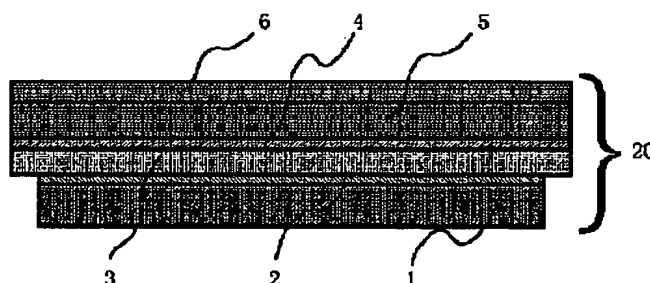
APPLICATION DATE : 31-07-98  
APPLICATION NUMBER : 10230017

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : NAKAHARA HIROSHI;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/02 H01M 4/58

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
BATTERY



**ABSTRACT :** **PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a battery superior in a high-temperature resistance characteristic and a voltage resistance characteristic by providing a power generating element having a positive electrode, a separator and a negative electrode and an electrolytic solution, and using a mixed solvent of vinylene carbonate, propylene carbonate and chain carbonic ester for the solvent of the electrolytic solution.

**SOLUTION:** The composition of vinylene carbonate with respect to the entire solvent is set to A vol.%, the composition of propylene carbonate against the entire solvent is set to B vol.%, and the composition (A+B) of a mixed solvent of vinylene carbonate and propylene carbonate satisfies  $10 \leq (A+B) \leq 50$ , where  $A \neq 0$  and  $B \neq 0$ . The composition of vinylene carbonate against the whole solvent is set to 3-20 vol.%. A positive electrode mix layer 1, a positive electrode current collector layer 2, an insulator layer 3 of an insulating material, a negative electrode current collector layer 4, a negative electrode mix layer 5 and a separator 6 are laminated in sequence to manufacture an electrode plate 20 constituting the power generating element of a nonaqueous electrolyte secondary battery.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-58125  
(P2000-58125A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマート* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-230017

(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1 番地

(72) 発明者 中原 浩

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地  
日本電池株式会社内

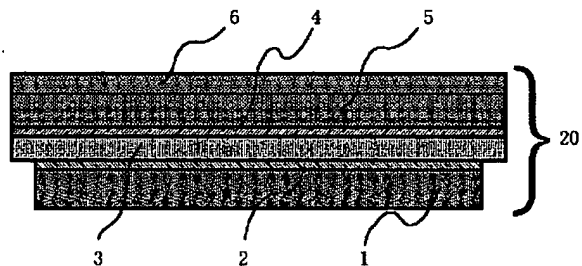
F ターム (参考) 5H003 AA01 BB01 BB05 BB12 BD03  
5H014 AA06 BB06 EE01 EE08 HH06  
5H029 AJ02 AJ03 AJ07 AK02 AK03  
AK05 AK16 AK18 AL06 AL07  
AM03 AM05 AM07 AM12 AM16  
DJ02 EJ01 EJ12 HJ07

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 電池特性に優れた非水電解質電池を提供することができる。

【解決手段】 正極と隔離体とリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料を構成要素とする負極とを有する発電要素と、電解液とを備えており、前記電解液の溶媒がビニレンカーボネートとプロピレンカーボネートと鎖状炭酸エステルとの混合溶媒であることを特徴とする非水電解質電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と隔離体と負極とを有する発電要素と、電解液とを備えており、

前記電解液の溶媒がビニレンカーボネートとプロピレンカーボネートと鎖状炭酸エステルとの混合溶媒であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 負極の構成要素がリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記ビニレンカーボネートの全溶媒に対する組成をA体積%とし、前記プロピレンカーボネートの全溶媒に対する組成をB体積%とすると、

前記ビニレンカーボネートと前記プロピレンカーボネートの混合溶媒の組成(A+B)が下式を満足することを特徴とする請求項1又は2記載の非水電解質電池。

$$10 \leq (A+B) \leq 50$$

ただし、 $A \neq 0$  かつ  $B \neq 0$

【請求項4】 前記ビニレンカーボネートの組成が、全溶媒に対して3〜20体積%であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の非水電解質電池。

【請求項5】 電池容器が金属と樹脂とを構成要素とすることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質電池に属する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の電子機器が開発され、各種電子機器が携帯可能な程度に小型化されている。それに伴って、内蔵される電池としても、高エネルギー密度を有し、且つ軽量なものが採用されている。そのような要求を満たす典型的な電池は、特にリチウム金属やリチウム合金等の活物質、リチウムイオンをホスト物質（ここでホスト物質とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。）である炭素に吸蔵させた層間化合物等のリチウム系を負極材料とし、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とするリチウム系二次電池である。

【0003】リチウム系二次電池は、上記の負極材料をその支持体である負極集電体に保持してなる負極板、リチウムニッケル複合酸化物のようにリチウムイオンと可逆的に電気化学反応をする正極活物質をその支持体である正極集電体に保持してなる正極板、電解液を保持するとともに負極板と正極板との間に介在して両極の短絡を防止するセパレータからなっている。そして、短冊形状又は円筒形状の電池の場合、上記正極板、セパレータ及び負極板は、いずれも薄いシートないし箔状に成形されたものを順に積層し、又は積層した後に螺旋状に巻いて

電池容器に収納される。なお、極板の集電体としては、それ自体の導電性が必要であることから、銅、アルミニウムなどの金属の箔が用いられていた。

【0004】また、リチウム系二次電池に限らず電池を電源とする機器の場合、機器全体の軽量化及び安全化の要請は尽きることがない。さらには、電池性能が既存品以上であって、軽く、しかも安全であるほどユーザーに好まれる。その目的を達成するために、樹脂などの電気絶縁性薄膜を電池容器に用いることを特徴とする非水電解質二次電池がすでに提案されている（特願平10-100038号）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】この提案の電池において、金属ラミネート樹脂シートもしくはその成形体を電池ケース（以下、ラミネートケース）として用いる場合、このラミネートシートを熱溶着して電池を封口している。従来から使用されている金属製の剛性のあるものと比較して、このラミネートケースは外力に対して弱く、変形しやすい。そのため、特に高温下にて放置した場合、電解液が気化したり、正極・負極活物質表面での酸化や還元による電解液の電気化学的分解または熱分解により、電池内において過度の気体が発生し、電池内圧の上昇によってラミネートケースを用いた電池は膨張変形してしまう。

【0006】一方、リチウム系電池では、高電圧を得ることができるため、耐電圧特性に優れた電解液の選択が望ましく、その候補としてはプロピレンカーボネートがあげられるが、負極に炭素材料を用いた場合にはプロピレンカーボネートが分解されてしまう。よって、負極として炭素材料を用いた非水電解質電池の電解液には、電解液としての利点を有しているにもかかわらず、プロピレンカーボネートの使用は不適当であった。

【0007】そこで、本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、耐高温特性、耐電圧特性等に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明になる第1の発明は、正極と隔離体と負極とを有する発電要素と、電解液とを備えてなる非水電解質電池において、前記電解液の溶媒がビニレンカーボネートとプロピレンカーボネートと鎖状炭酸エステルとの混合溶媒であることを特徴とする。

【0009】第1の発明にかかる第2の発明は、負極の構成要素がリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料であることを特徴とする。

【0010】第1又は第2の発明にかかる第3の発明は、前記ビニレンカーボネートの全溶媒に対する組成をA体積%とし、前記プロピレンカーボネートの全溶媒に対する組成をB体積%とすると、前記ビニレンカーボネートと前記プロピレンカーボネートの混合溶媒の組成

(A+B)が下式を満足することを特徴とする。

$$10 \leq (A+B) \leq 50$$

ただし、 $A \neq 0$  かつ  $B \neq 0$

第1、第2又は第3の発明にかかる第4の発明は、前記ビニレンカーボネートの組成が、全溶媒に対して3~20体積%であることを特徴とする。

【0011】第1、第2、第3又は第4の発明にかかる第5の発明は、前記電池容器が金属と樹脂とを構成要素とすることを特徴とする。第5の発明によれば、高温下であっても電池変形がなく、しかも電池性能に優れた、軽量、安全な非水電解質電池を提供することができる。

【0012】本発明になる電池において、集電体として電気絶縁性薄膜の両面又は片面に導電性薄膜を設けたものとするにより、電池を軽量化することが可能である。

【0013】電解液に含まれる塩としては、従来の非水電解質電池の電解液に用いられている $\text{LiPF}_6$ を使用してもよいが、リチウムイミド塩は300℃付近まで熱分解反応を起こさず、 $\text{LiPF}_6$ が45℃付近から熱分解することと比較すると格段に熱安定性が優れているため、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ および $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の群から選択される少なくとも一種の塩と混合して用いると、電池を高温下で放置した時の気体発生量を効果的に減少させることが可能であり、本発明における溶媒と組合せることによって、さらに大きな効果が得られる。

【0014】

【発明の実施の形態】発明の一実施の形態を実施例にもとづき、説明する。また、電解液中の溶媒は、プロピレンカーボネートが全溶媒の10、20、30および40vol%となるものを、それぞれベースとして、ビニレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比を変えた組成のものを用いた。

【0015】まず、電解液中の溶媒組成において、プロピレンカーボネートが10vol%である場合のものについて示す。

【0016】

【実施例1】本発明になる実施例1の非水電解質二次電池の断面構造を図2に示す。図2において100は非水電解質二次電池で、テープ状の極板を扁平状に巻回してなる電池発電要素30に電解液を含浸したのち、アルミニウムラミネートシートからなる電池容器9に気密封入してなっている。

【0017】図1は電池発電要素30を構成する極板の断面を示したものであり、図1において、1は正極合剤層、2は正極集電体層、3は絶縁性材料である絶縁体層、4は負極集電体層、5負極合剤層、6は隔離体であり、これらが順に積層されて極板20を構成している。隔離体6は、ここではポリエチレン製の微多孔膜である。

【0018】正極合剤層1は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン6重量部と導電剤であるアセチレンブラック3重量部と活物質である $\text{LiCo}_{0.15}\text{Ni}_{0.82}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、91重量部に溶媒としてのN-メチルピロリドンに適宜加えて混合した活物質ペーストを、乾燥後の塗工重量が2.44g/100cm<sup>2</sup>となるよう正極集電体層2に塗布・乾燥し、厚さが70μmになるようにプレスして形成した。ただし、リード取付け部分には正極合剤層2を未塗布とした。

【0019】正極集電体層2は、厚さが2μmのアルミニウム箔を絶縁体層3の両面に蒸着形成したものである。絶縁体層3としては、厚さ10μmのポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを用いた。

【0020】負極合剤層5は、黒鉛92重量部とポリフッ化ビニリデン8重量部との混合物にN-メチルピロリドンに適宜加えて混合した負極ペーストを塗工重量が1.20g/100cm<sup>2</sup>となるよう負極集電体層4に塗布・乾燥し、厚さが80μmになるようにプレスして形成した。負極集電体層4は、厚さ3μmの銅からなり、先ずニッケルを蒸着し、さらに3μmの銅を電解メッキすることにより形成した。ただし、リード取付け部分には負極合剤層5を未塗布とした。

【0021】次に、この極板の集電体に正負極それぞれ端子リード（図示せず）を取り付けた。

【0022】次に、この極板とセパレータ6とを積層したものを巻回して扁平状電極体を作製した。

【0023】次に、正極集電体層2および負極集電体層4より、それぞれ正極端子および負極端子を取り出し、図2に示したようにアルミラミネートケース9に収納し、プロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比10:3:87で混合した溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1M溶解した電解液を2.5g真空含浸させた後、アルミラミネートケース9を熱融着により封止して設計容量600mAhの本発明になる電池を100個作製した。

【0024】ここで、気密封口用のアルミラミネートケース9は、最外層に表面保護層として12μmのPETフィルムを有し、その下にバリア層として15μmのアルミニウム箔を、さらにその下に熱融着層として50μmの酸変性LDPE（低密度ポリエチレン）を有するラミネートシートからなっている。リード端子は、50から100μmの銅、アルミニウム、ニッケルなどの金属導体に金属との接着層としての50μmの酸変性LDPE層を設けたものがあげられる。ここでは、正極リード端子にアルミニウム、負極リード端子に銅を用いている。ただし、アルミラミネートケース9やリードの構成及びアルミラミネートケース9からのリード引出し等は公知の方法を用いればよい。

【0025】

【実施例2】実施例1に示した電池製作方法において、

電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 10 : 5 : 85 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0026】

【実施例3】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 10 : 10 : 60 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0027】

【実施例4】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 10 : 20 : 70 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0028】[比較例1] 実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 10 : 1 : 89 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0029】[比較例2] 実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 10 : 40 : 50 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0030】[比較例3] 実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 10 : 50 : 40 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0031】[比較例4] 実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 10 : 60 : 30 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0032】つぎに、電解液中の溶媒組成において、プロピレンカーボネートが 20 v o 1 % である場合のものについて示す。

【0033】

【実施例5】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 20 : 3 : 77 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0034】

【実施例6】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 20 : 5 : 75 とした以外は、同様の電池

を 100 個製作した。

【0035】

【実施例7】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 20 : 10 : 70 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0036】

【実施例8】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 20 : 20 : 60 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0037】[比較例5] 実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 20 : 1 : 79 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0038】[比較例6] 実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 20 : 30 : 50 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0039】[比較例6] 実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 20 : 40 : 40 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0040】つぎに、電解液中の溶媒組成において、プロピレンカーボネートが 30 v o 1 % である場合のものについて示す。

【0041】

【実施例9】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 30 : 3 : 67 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0042】

【実施例10】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 30 : 5 : 65 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0043】

【実施例11】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 30 : 10 : 60 とした以外は、同様の電池を 100 個製作した。

【0044】

【実施例12】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比30：20：50とした以外は、同様の電池を100個製作した。

【0045】〔比較例8〕実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比30：1：69とした以外は、同様の電池を100個製作した。

【0046】〔比較例9〕実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比30：30：40である以外は、同様の電池を100個製作した。

【0047】〔比較例10〕実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比30：40：30である以外は、同様の電池を100個製作した。

【0048】つぎに、電解液中の溶媒組成において、プロピレンカーボネートが40vol%である場合のものについて示す。

【0049】

【実施例13】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比40：3：57とした以外は、同様の電池を100個製作した。

【0050】

【実施例14】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート（PC）、ビ

ニレンカーボネート（VC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比40：5：55とした以外は、同様の電池を100個製作した。

【0051】

【実施例15】実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比40：10：50とした以外は、同様の電池を100個製作した。

【0052】〔比較例11〕実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比40：1：59とした以外は、同様の電池を100個製作した。

【0053】〔比較例12〕実施例1に示した電池製作方法において、電解液溶媒がプロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比40：20：40とした以外は、同様の電池を100個製作した。

【0054】実施例1～15で得られた本発明になる電池及び比較例1～12の電池を数時間放置した後、0.5Cの電流で3時間、4.2Vまで定電流定電圧充電をおこなって満充電状態とした。その後、85℃にて30日間高温放置した。このときに、電池内で発生した気体によって電池内圧が上昇してラミネートケースが開いた電池数および高温放置後における電池容量を測定した結果を表1～4に示す。なお、表1～4中の容量保持率の数値は、放置後において開口しなかった電池の平均値である。

【0055】

【表1】

	PC vol%	VC vol%	全環状炭 酸エステル vol%	DEC vol%	高温放置中に ケースが開口 した電池数	容量保持率 /%
比較例1	10	1	11	89	19	71
実施例1	10	3	13	87	0	72
実施例2	10	5	15	85	0	71
実施例3	10	10	20	80	0	72
実施例4	10	20	30	70	0	69
比較例2	10	30	40	60	14	61
比較例3	10	40	50	50	40	55
比較例4	10	50	60	40	55	40

【表2】

	PC vol%	VC vol%	全環状炭 酸エステル vol%	DEC vol%	高温放置中に ケースが開口 した電池数	容量保持率 /%
比較例 5	20	1	21	79	24	69
実施例 5	20	3	23	77	0	73
実施例 6	20	6	25	75	0	76
実施例 7	20	10	30	70	0	72
実施例 8	20	20	40	60	0	70
実施例 6	20	30	50	50	46	59
比較例 7	20	40	60	40	59	42

【表3】

	PC vol%	VC vol%	全環状炭 酸エステル vol%	DEC vol%	高温放置中 にケースが 開口した電 池数	容量保持率 /%
比較例 8	30	1	31	69	15	66
実施例 9	30	3	33	67	0	75
実施例 10	30	5	35	65	0	77
実施例 11	30	10	40	60	0	72
実施例 12	30	20	50	50	0	69
比較例 9	30	30	60	40	45	62
比較例 10	30	40	70	30	72	51

【表4】

	PC vol%	EC vol%	全環状炭 酸エステル vol%	DEC vol%	高温放置中 にケースが 開口した電 池数	容量保持 率 /%
比較例 11	40	1	41	59	32	63
実施例 13	40	3	43	57	0	72
実施例 14	40	5	45	55	0	76
実施例 15	40	10	50	50	0	74
比較例 12	40	20	60	40	55	57

なお、実施例1と同様の電池を作製し、PCのみを電解液に用いた電池は初回充放電ができなかったが、電解液中にVCを1vol%含有させた電池ではPCを含有した電解液であっても充放電することができた。

【0056】これらの表より、充電状態で85℃にて30日間の放置中にラミネートケースが開口した数について、PCとVCの環状炭酸エステルの和が10～50vol%かつVCの含有量が3～20vol%である電解液を用いた場合、電池のケース開口数が0個であった。そして、本実施例電池の放置後における電池厚さの増加量は、比較例電池のそれに比べると非常に小さいものであった。そこで、これらの電池を解体して電池内の気体体積を調査したところ、比較例電池内の気体体積と比較して、本発明実施例の気体量は少ないことがわかった。

【0057】すなわち、詳細な反応メカニズムは明らかになっていないが、高温放置した場合においても電池内での気体発生量が少ないことから、本発明による電解液

中の溶媒組成においては、高温下での酸化還元分解や熱分解に対して耐性があるものと考えられる。特に、ラミネートケースを用いた電池においては、高温状態での使用において、その厚さ増加量を大きく低減できるとともに、ラミネートケースの開口発生率を著しく低減できる。加えて、ラミネートケース開口時の際の電池内容物の漏出を防止できる。また、表1～4より、高温放置後の比較例の電池と比較して、本発明実施例の電池は高い容量保持率を有することが明らかとなった。

【0058】なお、実施例において、電解液に溶解するリチウム塩としては $\text{LiPF}_6$ を使用した。リチウム塩としてこれに限定されるものではなく、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ などの塩もしくはこれらの混合物でもよい。

【0059】また、実施例において、電解液の溶媒とし



ては、環状炭酸エステルとして、プロピレンカーボネートとビニレンカーボネートを使用し、鎖状炭酸エステルとしてジエチルカーボネートを使用して、これらの混合溶液を用いているが、鎖状炭酸エステルとしてはこれに限定されるものではなく、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートもしくはこれらの混合物を使用してもよい。

【0060】さらに、本発明になる電池に使用する隔離体として本実施例ではセパレータを用いたが、隔離体としてリチウムイオン伝導性高分子固体電解質膜を使用又は併用することも可能であり、その場合には、リチウムイオン伝導性高分子固体電解質中に含有させる電解液が本発明における電解液の溶媒組成であれば、実施例に示した電池と同様の効果が得られる。また、隔離体として使用又は併用する固体電解質膜としては、上記有機材料に限らず、無機材料及びそれらの混合物のいずれでもよい。固体電解質膜が、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコールおよびこれらの変性体などの有機固体材料であるときは、無機固体材料に比べて軽量であるし、柔軟であるから巻回時に亀裂を生じにくい。

【0061】他方、固体電解質が、リチウムランタンペロブスカイトなどのリチウムイオン伝導性無機固体材料であるときは、耐熱性を備えているので高温下での信頼性に優れる。加えて、電解質膜が、有機材料及び無機材料の混合物であるときは双方の利点を備えつつ互いに他方の欠点を補うことができる。即ち、混合物中の有機物が溶けても無機物で保持されるので流失しないし、無機物が多量であっても有機物がバインダーとして機能するので割れないからである。なお、電解質膜が混合物であるときは1成分が電解質であれば他成分は、例えば酸化マグネシウムや酸化ケイ素、酸化ケイ素のカルシウム塩などの無機材料（無機フィラー）、あるいはこれら無機物の混合物である非電解質でも良い。また、組成としては、一例として、無機物を70～85%、有機固体材料10～15%、その他（バインダーなど）とすることができる。

【0062】さらに、前記実施例においては、正極材料たるリチウムを吸蔵放出可能な化合物として $\text{LiCo}_{0.15}\text{Ni}_{0.82}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を使用しているが、正極材料はこれに限定されるものではない。これ以外にも、無機化合物としては、組成式 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 、または $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ （ただしMは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物を用いることができる。その具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}$

$_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0063】また、前記実施例においては、負極材料たるリチウムを吸蔵放出する物質として黒鉛を使用しているが、負極材料はこれに限定されるものではなく、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料であれば負極材料として使用可能である。

【0064】

【発明の効果】本発明になる非水電解質電池によれば、電池を高温下で放置した場合でも電池内部での電解液の分解や蒸気の発生が極めて有効に抑制される。その結果、電池厚さが著しく増加したり、電池内圧が上昇したりといったことがない。しかも電解液に耐電圧特性、サイクル特性、低温特性に優れたプロピレンカーボネートを主溶媒として使用することができるので、電池特性に優れた非水電解質電池を提供することができる。

【0065】さらに、金属と樹脂とを構成要素とする電池容器、例えばラミネートケースなどの開口を防止することが可能となり、体積エネルギー密度に優れた、かつ極めて軽量の非水電解質電池を提供することができる。

【0066】加えて、高温履歴を経験した電池であっても、履歴前後での充放電性能の低下が小さい非水電解質電池をも提供することができる。

【0067】以上、本発明になる電池は、低温から高温までの広い温度範囲において安全かつ電池特性に優れている。それ故に、本発明は、工業的価値の大きいものである。

【図面の簡単な説明】

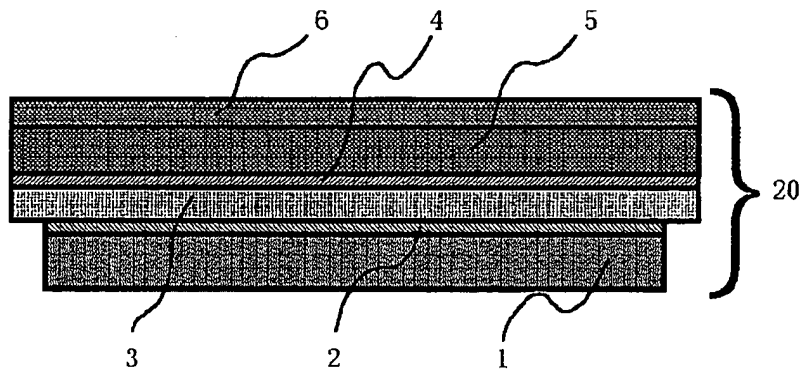
【図1】本発明の実施例1にかかる非水電解質二次電池の発電要素を構成する極板の断面を示す図である。

【図2】本発明の実施例1にかかる非水電解質二次電池の断面構造を示す図である。

【符号の説明】

- 1 正極合剤層
- 2 正極集電体層
- 3 絶縁性材料
- 4 負極集電体層
- 5 負極合剤層
- 6 隔離体
- 20 極板
- 30 発電要素
- 100 非水電解質二次電池

【図1】



【図2】

